

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-007642

(43)Date of publication of application : 18.01.1994

(51)Int.Cl.

B01D 53/36
B01D 53/36
B01J 23/42
B01J 23/44
B01J 23/89
F01N 3/10
F23J 15/00

(21)Application number : 05-090772

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 24.03.1993

(72)Inventor : KOBAYASHI TETSUO
KAWAHARA KAZUO
ABE KATSUJI
YAMAZAKI KIYOSHI
IIJIMA TOMOKO
YOKOTA KOJI
DOI HARUO
IWAHARA HIRONARI

(30)Priority

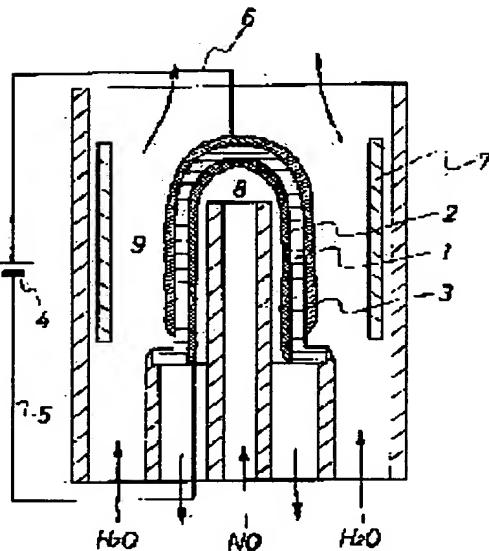
Priority number : 04121311 Priority date : 14.04.1992 Priority country : JP

(54) METHOD FOR REMOVING NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove with high efficiency nitrogen oxide in gas to be treated by decomposing steam permeated through an anode part to produce hydrogen ions, transferring them to a cathode part to reduce into hydrogen and reducing the nitrogen oxide therewith.

CONSTITUTION: An electrolyzer is divided into two by a bottomed cylindrical solid electrolyte body 1 and nitrogen oxide-contg. gas to be treated and steam are respectively introduced into one cathode chamber 8 and the other anode chamber 9. A cathode part 2 contg. a catalyst, such as oxide of Group 5A element to reduce nitrogen oxide is provided on the surface in contact with the cathode chamber 8 of the solid electrolyte body 1 and an anode part 3 contg. an oxide catalyst for decomposing steam is provided on the surface in contact with the anode chamber 9. When DC voltage is applied to a space between the anode part 3 and the cathode part 4, steam is electrolyzed and oxidized in the anode part 3 to transfer the produced hydrogen ions to the cathode part 2 based on the voltage gradient. Here, nitrogen oxide is removed by reduction by the reducing force of hydrogen.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3389631

[Date of registration] 17.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁、(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-7642

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 D 53/36	102 B	9042-4D		
	ZAB	9042-4D		
B 01 J 23/42	ZAB A	8017-4G		
23/44	ZAB A	8017-4G		
23/89	ZAB A	8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-90772
(22)出願日 平成5年(1993)3月24日
(31)優先権主張番号 特願平4-121311
(32)優先日 平4(1992)4月14日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
(72)発明者 小林 哲郎
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 河原 和生
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 阿部 勝司
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒素酸化物の除去方法

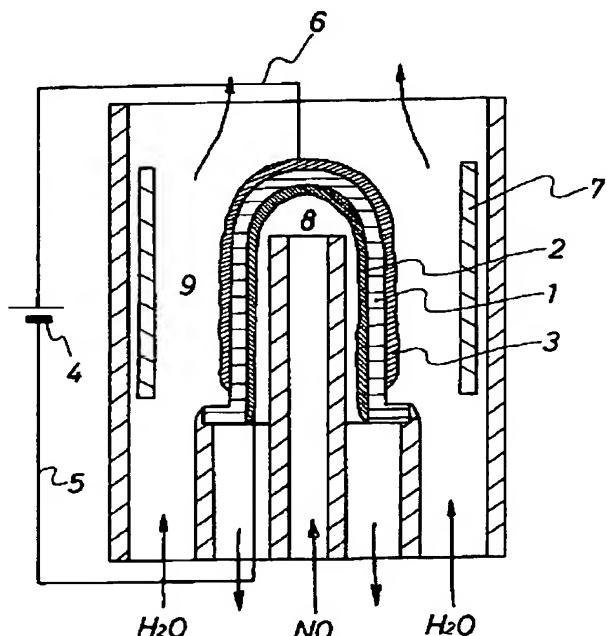
(57)【要約】

【目的】 排ガス中の窒素酸化物を除去する方法を提供する。

【構成】 水素イオン伝導性の固体電解質体の相対向する面に設けた、酸化触媒を含有する陽極部と、還元触媒を含有する陰極部との間に直流電圧を印加し、陰極部で発生した水素によって窒素酸化物の還元を行う窒素酸化物の除去方法。

【作用】 陽極部で水蒸気の分解によって生成した水素イオンが、固体電解質体中を透過し陰極部へ達し、ここで水素となり窒素酸化物を還元除去する。

【効果】 酸化ガス雰囲気においても窒素酸化物を効率よく除去できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオン伝導性の固体電解質体により仕切られたガス流路の一方に接する、該固体電解質体の表面に形成された酸化触媒を含有する陽極部と、前記ガス流路の他方に接する、該固体電解質体の表面に形成された周期律表第5A族元素の酸化物、周期律表第6A族元素の酸化物、周期律表第7A族元素の酸化物、パラジウム、パラジウム合金、アルミナに遷移元素を担持したもの、酸化セリウム、もしくは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) のうちの1種以上からなる還元触媒を含有する陰極部との間に直流電圧を印加し、前記陽極部において、前記一方のガス流路中の水蒸気を電解酸化し、これによって発生した水素イオンを前記印加した電圧の勾配に基づいて前記固体電解質体中を前記陰極部まで移動させ、該陰極部に達した水素の還元力により前記他方のガス流路中の窒素酸化物を還元する窒素酸化物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内燃機関、燃焼炉、硝酸製造工場等から排出される排気ガス中の窒素酸化物を除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の内燃機関、燃焼炉、硝酸製造工場などより排出される排気ガス中には、窒素酸化物 (NO_x) 等の酸性成分が含まれ、大気汚染の要因であるとも言われている。そのため、このような排気ガス中に含まれる窒素酸化物の除去方法が様々な方面で検討されている。

【0003】従来より行われている窒素酸化物の除去方法としては、触媒による除去法がある。この方法の一つは、触媒により窒素酸化物を吸着すると同時に窒素と酸素とに分解し、この酸素を雰囲気中の一酸化炭素、水素、アンモニアガス等の還元物質と反応させるものであり、結果的には窒素酸化物がこれらの還元物質によって除去されていく。この時用いる触媒としては、アルミナ等の多孔質体からなる担体にパラジウム、白金、ロジウムなどの貴金属を担持させた触媒が用いられている。

【0004】しかし、このような除去法においては、一酸化炭素、水素、アンモニアガス等の還元物質が含まれていない状態、あるいは過剰な酸素が含まれる状態、即ち、酸化雰囲気では、窒素酸化物の除去率が低下した。これは、窒素酸化物の分解により生成した酸素が還元物質の少ない状態では消費されないこと、また、還元物質が含まれていても酸素が過剰である場合には、その還元物質と過剰の酸素とが優先的に反応してしまい、窒素酸化物の除去が進行しないためである。

【0005】例えば、自動車の排気ガス中において、燃料に対する空気の割合（空燃比）が高くなると、未燃焼成分を完全燃焼させるために必要な量よりも過剰な酸素

が含まれるようになり、このような状態は前記の酸素過剰状態と同様、窒素酸化物の除去が行われない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者でもある阿部は、上記従来の問題点を解消し、酸化雰囲気においても、効率良く窒素酸化物を除去できる方法を検討して、以下のような方法に達した（特開平4-190830号）。この方法は、表面に陽極部と陰極部とを有する水素イオン伝導性の固体電解質体に、水蒸気および窒素酸化物を含有する被処理ガスを接触させるものである。この方法では、陽極部で水蒸気の電解酸化により水素イオンを発生させるとともに該水素イオンを陰極部に移動させ、水素として析出させる。この水素により被処理ガス中の窒素酸化物を還元して除去する。陰極部には、酸化銅 (CuO)、酸化コバルト (CoO)、銅イオン交換ゼオライト等の還元触媒を含有させることにより窒素酸化物の還元を促進している。

【0007】この方法では、酸化雰囲気でも効率よく窒素酸化物を除去することができるが、排ガス等の環境問題が重要視される現在、さらに窒素酸化物の除去効率を高める必要があり、本発明者らは、さらに検討を進めて本発明をなすに至った。

【0008】本発明は、上記従来の問題点を解消し、酸化雰囲気においても、効率良く窒素酸化物を除去できる方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、水素イオン伝導性の固体電解質体により仕切られたガス流路の一方に接する、該固体電解質体の表面に形成された酸化触媒を含有する陽極部と、前記ガス流路の他方に接する、該固体電解質体の表面に形成された周期律表第5A族元素の酸化物、周期律表第6A族元素の酸化物、周期律表第7A族元素の酸化物、パラジウム、パラジウム合金、アルミナに遷移元素を担持したもの、酸化セリウム、もしくは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) のうちの1種以上からなる還元触媒を含有する陰極部との間に直流電圧を印加し、前記陽極部において、前記一方のガス流路中の水蒸気を電解酸化し、これによって発生した水素イオンを前記印加した電圧の勾配に基づいて前記固体電解質体中を前記陰極部まで移動させ、該陰極部に達した水素の還元力により前記他方のガス流路中の窒素酸化物を還元する窒素酸化物の除去方法である。

【0010】

【作用】本発明の窒素酸化物除去方法では、水素イオン伝導性の固体電解質体の一方の面に設けた陽極部を透過した水蒸気が陽極部と固体電解質体との界面で分解され、水素イオンを生成する。こうして、生成した水素イオンを固体電解質体中を透過させてもう一方の面に設けた陰極部へ移し、陰極部と固体電解質体との界面で水素

に還元する。陰極部には窒素酸化物が吸着あるいは窒素と酸素に分解して吸着しているので、陰極部を透過した上記水素と吸着した窒素酸化物あるいは分解して生成した酸素とが反応し、窒素酸化物は窒素に還元される。こうして窒素酸化物から酸素が取り去られ、窒素酸化物が除去されていく。

【0011】

【発明の効果】本発明の方法によれば、被処理ガス中の窒素酸化物を高能率で除去することができる。特に、一酸化炭素やアンモニア等の還元物質が少ない雰囲気、あるいは酸素が過剰に存在する酸化雰囲気においても窒素酸化物を高能率で除去することができる。

【0012】なお、本発明に係る窒素酸化物除去方法は、自動車等の内燃機関、燃焼炉、硝酸製造工場等からの排気ガス中の窒素酸化物の除去に利用することができる。

【0013】

【実施例】以下、本発明をより具体的にした具体例を説明する。

【0014】(具体例) 本発明の窒素酸化物の除去方法は、固体電解質体の表面に形成された陽極部と、還元触媒を含有する陰極部との間に直流電圧を印加することによって、陽極部において水蒸気を電解酸化して水素イオンを発生させ、この水素イオンを陰極部まで移動させ、陰極部に達した水素の還元力により窒素酸化物を除去するものである。

【0015】本発明にかかる固体電解質体は、ガス流路を流れる被処理ガス中に含まれる水蒸気の電気分解により陽極部で生じた水素イオンを陰極部まで固体内部を透過させて移動できる性質のものである。たとえば、このような固体電解質体としては、バリウム・セリウム複酸化物($BaCeO_3$)、ストロンチウム・セリウム複酸化物($SrCeO_3$)、ストロンチウム・ジルコニウム複酸化物($SrZrO_3$)、カルシウム・ジルコニウム複酸化物($CaZrO_3$)、バリウム・ジルコニウム複酸化物($BaZrO_3$)などの酸化物粉末の焼結体が適当である。好ましくは、これらの酸化物のZr、Ceの一部をイットリウム(Y)、ネオジウム(Nd)、イッテルビウム(Yb)、スカンジウム(Sc)、インジウム(In)等の希土類元素または周期律表第3B族に属する3価の元素で置換した酸化物が望ましい。

【0016】固体電解質体の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 0.5\text{ cm}$ の範囲内が望ましい。該厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、緻密な構造体を作ることができない。他方、厚さが 0.5 cm を越える場合、水素イオン透過の抵抗が増大し、窒素酸化物の除去率が低下する恐れがある。固体電解質体を薄い厚さで成形したり、下記に示す電極を形成する事が困難な場合はガスが通過可能な補強材を基体として電極付き固体電解質体を形成してもよい。

【0017】この固体電解質体の表面に陽極部と陰極部

となる少なくとも一对の電極部を形成する。また、陽極部は水蒸気の透過性を持たせるため、陰極部は水素の透過性および窒素酸化物あるいは窒素酸化物が分解して生成した窒素と酸素の透過性を持たせるため、それぞれ多孔質体とする。陽極部と陰極部とは直接接触しないように配置する。

【0018】陽極部は酸化触媒を含有し、陰極部は還元触媒を含有する。

【0019】陽極部母材としては、酸化雰囲気においても安定であり、導電性に優れる白金や $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 、 $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ 、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 、 $La_{1-x}Ca_xCoO$ 、(以上、 $0 \leq x \leq 1$)等が挙げられ、これらのうちの1種もしくは2種以上の混合物を使用しても良い。

【0020】陽極部に含有させる酸化触媒としては、白金、ロジウム、イリジウム等酸素過電圧の小さい金属もしくはこれらの化合物が望ましく、これらのうちの1種もしくは2種以上の混合物を使用しても良い。なお、酸化触媒のみにより陽極部を構成しても良い。

【0021】陰極部母材としては、白金、ルテニウム、パラジウム等の水素過電圧の小さい金属もしくはこれらの化合物が望ましく、これらのうちの1種もしくは2種以上の混合物を使用しても良い。

【0022】陰極部に含有させる還元触媒としては、窒素酸化物に対し還元作用のある周期律表第5A族元素の酸化物、周期律表第6A族元素の酸化物、周期律表第7A族元素の酸化物、パラジウム、パラジウム合金、アルミニナに遷移元素を担持したもの、酸化セリウム(CeO_2)、もしくは $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$)のうちの1種もしくは2種以上の混合物を使用する。なお、還元触媒のみにより陰極部を構成しても良い。

【0023】上記還元触媒には、還元触媒の活性を向上させるために更に白金(Pt)、パラジウム(Pd)等を添加してもよい。例えば、 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ の触媒については、触媒性能向上のためパラジウムもしくは白金を $0.2 \sim 1.0\text{ wt\%}$ 添加するのがよい。

【0024】上記周期律表第5A～7A族元素の酸化物の代表例としては酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化モリブデン(MoO_3)、酸化タンクス滕(WO_3)、酸化マンガン(MnO_2)等がある。また、パラジウム、パラジウム合金の代表例としては、パラジウム-銀合金(Pd-Ag)等がある。

【0025】また、アルミニナ担体に遷移元素を担持した触媒における遷移元素としては、第一遷移元素(コバルト(Co)等)や白金族貴金属元素(白金(Pt)等)等、どのような遷移元素でもよい。特に、第一遷移元素群の中では、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト

5
(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)が窒素酸化物の還元効率が高く、また、第二遷移元素群の中では、モリブデン(Mo)が窒素酸化物の還元効率が高い。さらに、窒素酸化物の還元効率が最も高いのは、Coである。なお、窒素酸化物を良好に還元する温度範囲は遷移元素によって異なり、Co、Niを担持したものでは約420~520°C、Feでは380~480°C、Cuでは300~400°C、Mnは460~560°Cである。従って、窒素酸化物を還元する温度範囲を広げる目的で、上記遷移元素やそれ以外の遷移元素を2種類以上アルミナに担持することもできる。該遷移元素の担持量としては、アルミナ担体に対して0.1~5重量% (wt %) の範囲が望ましい。明確ではないが、担持した遷移元素は一部アルミナ(Al₂O₃)に固溶してMA1_xO_y (Mは遷移元素)が生成し、これが窒素酸化物の還元に有効であると考えられる。また、遷移元素の担持量を多くしてMA1_xO_yが増加すると、窒素酸化物の還元反応場としての表面積が減少するため窒素酸化物の還元効率が低下することがある。従って、上記の担持量が望ましい。

【0026】次に、このアルミナに遷移元素を担持した触媒の製造方法の例を説明する。遷移元素の酢酸塩あるいは硝酸塩等の塩を蒸留水に溶解し、該溶液にアルミナ粉末を加えて攪拌する。アルミナは表面積が大きいγ-Al₂O₃がよい。そして、攪拌させながら蒸発乾固させた後、乾燥させる。さらにこれに粉碎等を施した後、空気中、600~800°Cで焼成して触媒を得る。なお、触媒の調製後、熱処理を施すのがよい。これは、熱処理することにより窒素酸化物の還元に有効なMA1_xO_yが生成するためである。特に遷移元素としてCoを用いる場合有効である。このCoを用いる場合、熱処理の雰囲気としてはヘリウム気流中あるいは空気雰囲気中が良い。また、600~1000°Cの範囲の温度で3~12時間の条件で熱処理するのが望ましい。温度が600°C未満では、CoAl_xO_yが生成しにくく、1000°Cを越えると、基盤としてのアルミナがγ相からα相へ転移し、表面積が減少して窒素酸化物の還元効率が低下する。

【0027】電極部(陽極部および陰極部)は、電極構*

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}(I)}{P_{H_2O}(II)} \cdot \left(\frac{P_{O_2}(II)}{P_{O_2}(I)} \right)^{1/2}$$

E : 起電力、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 F : ファラデー定数、

P_{H₂O}(I) : 陽極部の水蒸気分圧、

P_{H₂O}(II) : 陰極部の水蒸気分圧、

P_{O₂}(I) : 陽極部の酸素分圧、

P_{O₂}(II) : 陰極部の酸素分圧

* 成材料のペーストを固体電解質の表面に塗布ないし印刷した後、焼成して形成される。あるいは、スパッタリング、蒸着、メッキ等の方法によって形成してもよい。電極部の厚さは、0.2~1000μmの範囲内が望ましい。

【0028】また、ガス流路を流れる被処理ガスとの接触率を高めるために、電極部の比表面積や電極付き固体電解質のスタック数をできるだけ大きくすることが望ましい。

10 【0029】被処理ガスの流路は陽極部に水蒸気を多く含んだガスが、陰極部に窒素酸化物を多く含んだガスがそれぞれ接触するような配置をとることが望ましい。

【0030】両電極部間に直流電圧を印加する方法としては、たとえば、電池あるいは直流電源の両極をそれぞれ両電極部に接続する方法、あるいは水蒸気分圧差による起電力を利用する方法がある。

【0031】以下、水蒸気分圧差による起電力をを利用して両電極部間に直流電圧を印加する方法について説明する。

20 【0032】水素イオン伝導性の固体電解質を介して2つのガス室を設け、一方に水蒸気、他方に窒素酸化物を含有するガスを流し、各ガス室に接する電極(陽極、陰極)を短絡した場合、数1に示すような水蒸気分圧差による起電力が生じて電極間に電流が流れる。なお、数1中の酸素分圧(P_{O₂})はガス中に含まれる酸素ガスの分圧と、窒素酸化物、水蒸気が触媒上で分解して生成する酸素の化学ポテンシャルに相当する分圧とを意味する。両電極を短絡する方法としては、電極からリードを取ることにより回路的に接続する方法、あるいは固体電解質自身に電子導電性を持たせる方法がある。例えば、SrCe_{0.9}Yb_{0.05}O_{3-a} (aは酸素欠損を示す数字)は分解しやすく、固体電解質として用いた場合固体内に一部CeO₂が生成することがある。このCeO₂は電子導電性があるため、CeO₂を含むSrCe_{0.9}Yb_{0.05}O_{3-a}は電子と水素イオンとの両方を電荷担体とする混合導電体のような働きをし、その結果、両電極が短絡する。

【0033】

【数1】

【0034】なお、電池あるいは直流電源の両極をそれぞれ両電極部に接続する方法の方が窒素酸化物の除去率は大きい。

【0035】また、水蒸気分圧差による起電力を利用する方法では、電池あるいは直流電源を必要としない利点があるが、2つのガス室を分離する必要がある。それに対して、電池あるいは直流電源の両極をそれぞれ両電極部に接続する方法では、2つのガス室を分離する必要はなく、陽極部、陰極部の両方に水蒸気および窒素酸化物を含有するガスが流れてもよい。

【0036】本発明において、直流電圧は、電極部の単位面積当たり $5\sim300\text{mA/cm}^2$ 程度の電流密度で電流が流れるように印加するのが望ましい。該電流密度が 5mA/cm^2 未満の場合、陰極部への水素の供給力が小さくなり、他方、 300mA/cm^2 を越える場合、固体電解質体の劣化が促進される。なお、電流密度が 30mA/cm^2 以下であっても、電圧の大きさによっては固体電解質体が劣化することがあり、印加する電圧は5V以下にするのが望ましい。

【0037】なお、被処理ガスが低温の場合には、固体電解質体を透過する水素イオンの速度が小さく、NO_xの除去効率が低下することもある。この場合、加熱手段を用いて窒素酸化物除去装置や被処理ガスを加熱することが望ましい。加熱温度は $300^\circ\text{C}\sim700^\circ\text{C}$ の範囲が好適である。

【0038】以下、本発明を実施例を用いて説明する。

【0039】(実施例1) 本例における除去装置の断面図を図1に示す。この装置は有底円筒状の固体電解質体1によって仕切られた2つの部屋から構成されており、一方の部屋(陰極室8)に窒素酸化物を含む被処理ガスが、もう一方の部屋(陽極室9)には水蒸気が導入できる構造となっている。

【0040】本装置中の固体電解質体1の陰極室8に接する表面には窒素酸化物を還元するための還元触媒を含んだ陰極部2が設けられており、陽極室9に接する表面には水蒸気を分解するための酸化触媒を含んだ陽極部3が設けられている。

【0041】また、陰極室8の開口部はさらに2つに仕切られており、一方から被処理ガスが入り、他方から処理後のガスが出ていく。

【0042】直流電源4からの直流電圧は白金リード線5、6により両電極に印加される。

【0043】本装置には加熱用ヒータ7が装着しており、固体電解質体1や被処理ガスを加熱できる。

【0044】固体電解質体1は、ストロンチウム・セリウム複酸化物(SrCeO_3)に5mol%のイッテルビウム(Yb^{3+})をドープした $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ の粉末を焼結して厚さ0.1cmに成形したものである。

【0045】また、陰極部2の還元触媒としては酸化モリブデン(MoO_3)、酸化タンクステン(WO_3)およびパラジウム-25%銀($\text{Pd}-25\%\text{Ag}$)合金を使用し、これらをそれぞれペースト化して固体電解質体の表面に塗布し焼き付けて陰極部2を形成した。焼成後の電極厚さは約 $10\mu\text{m}$ 、電極面積は約 10cm^2 であった。一方、陽極部3にはメッキ法により白金触媒層を $10\mu\text{m}$ の厚さに形成した。また、陰極部、陽極部とも多孔質体であった。

【0046】次に、本装置を用いた窒素酸化物の除去法を示す。

【0047】加熱ヒーター7により装置を 680°C に加熱し、1%の一酸化窒素(NO)および0.8%の酸素(O_2)を含む窒素(N_2)ガスを陰極室8(固体電解質体1の陰極部2)に、20%以下の水蒸気を含む窒素ガスを陽極室9(陽極部3)にそれぞれ 60ml/min で流入させるとともに、両極間に1.2Vの直流電圧を印加した(この時、電極単位面積当たり 8mA/cm^2 の電流が流れ、陰極部では水素が 0.6ml/min ($\text{H}_2/\text{NO}=1$)発生した)。陰極室8の出口より排出されるガス中のNOの量を測定して、本装置によるNOの除去率を求めた。その結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

還元触媒	固体電解質	N O除去率	O ₂ 除去率
W O ₃	H ⁺ 伝導体	41%	42%
M o O ₃	↑	40%	43%
P d -25%Ag	↑	42%	47%
P t (比較例1)	↑	5%	73%
W O ₃ (比較例2)	O ²⁻ 伝導体	0	0

H⁺伝導体: SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}

O²⁻伝導体: (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}

【0049】また、比較例1として、白金を還元触媒として固体電解質の表面にメッキして多孔質体の陰極部2を形成した以外は本実施例と全く同じ構成の除去装置を用いて、本実施例と全く同じ組成の被処理ガスを流してNOの除去率を求めた。さらに、比較例2として固体電解質を酸素イオン伝導性の安定化ジルコニア[(ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}]とし、これに陰極部として多孔質体のWO₃層、陽極部として多孔質体のPt層を形成させ、本実施例と全く同じ組成の被処理ガスを流してNOの除去率を求めた。これらの結果も表1に併せて示した。表1から明らかなように、本実施例の方法によれば、還元物質が存在しない酸化雰囲気においても、窒素酸化物を効率良く除去できることがわかる。

【0050】(実施例2)一酸化窒素(NO)を1%、酸素(O₂)を0.8%、水蒸気を20%以下含む窒素(N₂)ガスを両電極室に流入させた以外は実施例1と全く同様の条件でNOの除去を行なった。その結果、実施例1とほぼ同程度のNO除去率が得られた。

【0051】(実施例3)陰極部における還元触媒として表2に示すものを使用して多孔質体の陰極部を形成し、反応温度(460°C)、陰極室に流入させる被処理ガスの組成(NO:1000ppm、O₂:8%、N₂バランス)、電解電流値(2.4mA/cm²)、発生水素量(0.18ml/min(H₂/NO=3))を変えた以外は実施例1と全く同様の条件でNOの除去を行なった。

【0052】なお、表2の試料No.3-1の還元触媒は以下の方法で製造し、多孔質体の陰極部とした。Coの酢酸塩を約200mlの蒸留水に溶解し、それにアルミ

ナ(γ-Al₂O₃)粉末を20g加えて約3時間攪拌した。攪拌しながら蒸発乾固させた後、110°Cで1日20乾燥させた。この乾燥物を乳鉢で粉碎した後、空気中、600°Cで3時間焼成してCo担持アルミナ(Co/A1₂O₃)を調製した。Coの担持量は5wt%とした。その後、800°C、5時間で熱処理を行った。この熱処理によりCo/A1₂O₃は黒緑色から青色に変化した。これとPtペーストとを混ぜて、固体電解質に塗布し、800°Cで焼成して多孔質体の陰極部とした。焼成後のCo/A1₂O₃の重量割合は17wt%であった。

【0053】また、試料No.3-2の還元触媒は、WO₃28wt%とPt72wt%との混合物であり、試料No.3-3の還元触媒は、La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃(La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃においてx=0.2、y=0)にPdを0.2wt%添加したものであり、試料No.3-4の還元触媒は、CeO₂28wt%とPt72wt%との混合物であり、いずれも多孔質体の陰極部を形成した。

【0054】また、比較のため、還元触媒としてCuO24wt%とPt76wt%との混合物(比較例3)、あるいはPt50at%とRh50at%との合金(比較例4)を用いて多孔質体の陰極部を形成し、それ以外は上記と同様な条件でNOの除去を行なった。

【0055】上記のNOの除去の結果を表2に示す。

【0056】

【表2】

試料No.	還元触媒	NO浄化率
3-1	Co/Al ₂ O ₃ +Pt	90%
3-2	WO ₃ +Pt	6%
3-3	Pd/La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	15%
3-4	CeO ₂ +Pt	20%
比較例3	CuO+Pt	3%
比較例4	Pt-Rh	0%

【0057】表2より明らかなように、本実施例の方法によれば、還元物質が存在しない酸化雰囲気においても、窒素酸化物を効率良く除去できることが分かる。

【0058】(実施例4)表2の試料No. 3-1の還元触媒を用いて多質孔体の陰極部を形成し、電解電流値(0~1.6mA/cm²)、および発生水素量(0~0.12ml/min (H₂/NO=0~2))を変えた以外は実施例3と全く同様の条件でNOの除去を行った。その結果を図2に示す。

【0059】図2より明らかなように、発生水素量が多いほど窒素酸化物浄化効率が高いことが分かる。

【0060】(実施例5)表2の試料No. 3-1の還元触媒を用いて多孔質体の陰極部を形成し、反応温度(460~580°C)を変えた以外は実施例3と全く同様な条件でNOの除去を行った。その結果を図3に示す。

【0061】図3より明らかなように、本実施例の方法では、約540°Cまで窒素酸化物が効率よく浄化できる*

*ことが分かる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明の実施例で用いた窒素酸化物除去装置の断面図である。

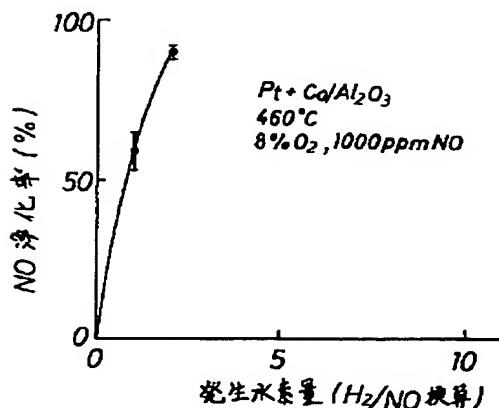
【図2】本発明の実施例における窒素酸化物の浄化率を示す線図である。

【図3】本発明の実施例における窒素酸化物の浄化率を示す線図である。

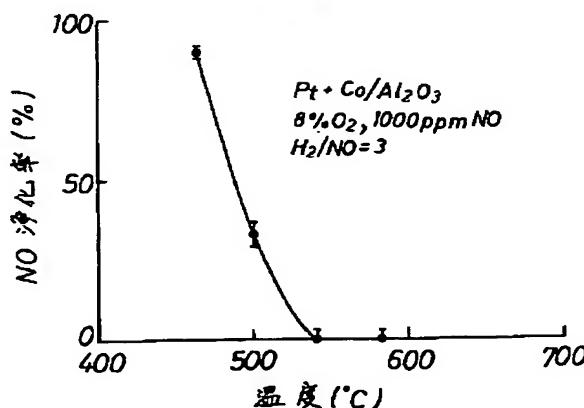
【符号の説明】

- 1 固体電解質体
- 2 陰極部
- 3 陽極部
- 30 4 直流電源
- 5 白金リード線
- 6 白金リード線
- 7 加熱用ヒータ
- 8 陰極室
- 9 陽極室

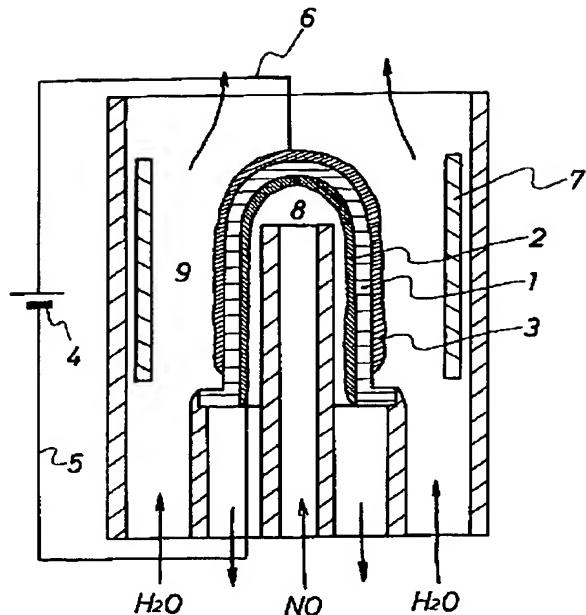
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/10	Z A B Z			
F 2 3 J 15/00	Z A B A	7367-3K		
(72)発明者 山崎 清	(72)発明者 横田 幸治			
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内			
(72)発明者 飯島 朋子	(72)発明者 土井 晴夫			
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内			
	(72)発明者 岩原 弘育			
	愛知県名古屋市守山区四軒家1丁目1511番 地			